

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Профиль «Физическая химия»

Пояснительная записка

Вступительный экзамен по направлению 04.06.01 «Химические науки» (профиль «Физическая химия») предполагает проверку знаний будущего аспиранта, его способности к исследовательской работе в области современной физической химии. Экзамен проводится в устной форме и предполагает ответы на два теоретических вопроса.

Экзаменуемые должны продемонстрировать системные знания в области основных разделов физической химии – химической термодинамики, химической кинетики, электрохимии, а также умение практически применять эти знания в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

Программа включает основные разделы курсов «Физическая химия», «Теоретическая электрохимия», «Термодинамика получения и различных видов обработки материалов», «Кинетика химических реакций», читающихся в бакалавриате и магистратуре по направлению «Физическая химия».

К программе приложен список основной и дополнительной литературы, необходимой для подготовки к экзамену.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предмет физической химии. Разделы физической химии. Предмет и метод термодинамики. Термодинамические системы. Основные понятия. Закон сохранения и превращения энергии. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия - функция состояния системы. Простейшие термодинамические процессы в идеальном газе.

Понятие об энтальпии. Теплоты химических реакций. Закон Гесса и его следствия. Термохимические уравнения. Стандартные состояния и стандартные теплоты химических реакций.

Некоторые термохимические закономерности. Оценка теплот химических реакций по энергиям связей. Зависимость теплоты процесса от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Обратимые процессы как последовательность состояний равновесия. Работа в обратимых процессах. Цикл Карно. Второй закон термодинамики.

Энтропия. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса. Энтропия идеального газа. Статистическое толкование энтропии. Постулат Планка и абсолютная энтропия. Вычисление энтропии.

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Общие условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов. Характеристические функции.

Фазовые превращения индивидуальных веществ. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Фазовые переходы 1 и 2 рода, их термодинамическое описание.

РАСТВОРЫ

Растворы – фазы переменного состава. Способы выражения состава раствора. Теории растворов. Уравнения для характеристических функций многокомпонентных систем. Химический потенциал. Уравнения Гиббса-Дюгема.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля. Идеальные растворы. Отклонения от закона Рауля.

Равновесие жидкость-пар в двухкомпонентных системах. Правило рычага. Законы Коновалова. Азеотропные смеси и их свойства. Перегонка. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей.

Давление пара частично смешивающихся жидкостей. Активности компонентов раствора. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.

Растворимость твердых веществ в идеальных и предельно разбавленных растворах. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Осмотическое давление растворов.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Фазовые равновесия. Гетерогенные системы. Определения фазы, составляющего вещества, компонента, степени свободы. Условия равновесия в гетерогенной системе. Правило фаз Гиббса, его вывод и анализ.

Однокомпонентные системы. Плоская и объемная диаграммы состояния. Диаграммы состояния воды, серы, бензофенона. Энантиотропия и монотропия.

Термический анализ. Двухкомпонентные системы. Бинарные сплавы, растворы солей.

Химические соединения в бинарных сплавах с конгруэнтной и инконгруэнтной точками плавления. Ограниченная растворимость веществ в твердом состоянии. Образование твердых растворов.

Трехкомпонентные системы. Треугольники Гиббса и Розебома. Объемная диаграмма состояния.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие. Условия равновесия. Закон действующих масс. Различные формы выражения константы равновесия, связь между ними.

Изобарный и изохорный потенциалы химической реакции. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа. Стандартные изменения изобарного и изохорного потенциалов при химических реакциях, их связь с константой равновесия. Комбинирование равновесий.

Примеры равновесий. Влияние давления на равновесие в идеальных газовых смесях. Гетерогенные химические равновесия и особенности их термодинамического описания.

Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнения изобары и изохоры реакции. Зависимость изобарного потенциала реакции и константы равновесия от температуры.

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Скорость химической реакции. Молекулярность и порядок реакции. Кинетическая классификация реакций. Необратимые реакции первого, второго, n-го и нулевого порядка.

Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные. Методы определения порядка реакций. Влияние температуры на скорость реакций: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, энергия активации и ее экспериментальное определение.

Теория активных столкновений. Применение теории столкновений к бимолекулярным реакциям. Теория активного комплекса (переходного состояния).

Цепные реакции. Теория простых и разветвленных цепей. Теория взрывов и воспламенений. Тепловой взрыв.

Сопряженные реакции. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Квантовый выход. Типы фотохимических процессов.

Мономолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции в растворах. Методы изучения кинетики сложных реакций.

Общие сведения о катализе. Гомогенный катализ. Катализ кислотами и основаниями. Гетерогенный катализ. Теория промежуточных соединений.

Теория активных центров в гетерогенном катализе. Мультиплетная теория катализа. Теория активных ансамблей. Электронные представления в гетерогенном катализе.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Предмет электрохимии. Особенности электрохимической реакции. Электрохимическая система. Законы Фарадея. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разбавления Оствальда. Недостатки теории Аррениуса и их причины.

Причины диссоциации. Сольватация и гидратация.

Активность и коэффициент активности электролитов. Ионная сила раствора. Распределение ионов в растворе. Ионное равновесие в растворах электролитов: диссоциация воды, рН растворов, диссоциация слабых электролитов, гидролиз, буферные растворы, произведение растворимости.

Теория электролитов Дебая и Гюккеля.

Электропроводность (удельная и эквивалентная), ее зависимость от концентрации и температуры. Подвижность ионов, закон Кольрауша, аномальная подвижность ионов водорода и гидроксид-иона.

Зависимость подвижности ионов от концентрации и температуры, электрофоретический и релаксационный эффекты, эффекты Вина и Дебая – Фалькенгагена, уравнение Онзагера. Числа переноса ионов, методы их определения.

Электрохимические элементы. Электродвижущая сила. Термодинамика гальванического элемента. Измерение ЭДС. Двойной электрический слой, механизм возникновения и строение.

Электродный потенциал. Водородная шкала потенциалов. Формула Нернста. Стандартный электродный потенциал. Классификация электродов. Электроды первого и второго рода. Электроды сравнения. Газовые электроды. Амальгамные электроды. Окислительно-восстановительные электроды, правило Лютера. Хингидронный электрод, измерение рН.

Классификация электрохимических цепей. Физические цепи. Концентрационные цепи. Химические цепи. Аккумуляторы. Измерение ЭДС как метод физико-химического исследования: определение коэффициентов активности, рН, произведения растворимости. Потенциометрия. Ион-селективные электроды.

Электролиз. Токи обмена. Поляризация электрода, перенапряжение. Концентрационная и электрохимическая поляризация. Напряжение разложения. Перенапряжение выделения водорода. Уравнение Тафеля. Теории водородного перенапряжения.

Электроосаждение металлов. Анодное растворение и пассивность металлов. Коррозия металлов и борьба с ней

Электрохимические методы анализа. Кондуктометрия. Электроанализ и кулонометрия. Стационарная вольтамперометрия. Полярография. Нестационарная вольтамперометрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Основная

1. Шеин А.Б. Физическая химия. Курс лекций: учебное пособие для студентов химического факультета, изучающих дисциплину "Химическая термодинамика" Ч.1. Термодинамика, химическая термодинамика, основы теории растворов/А.Б.Шеин, М.А.Виноградова; -Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2008. -255. -Библиогр.: с. 251.

2. Шеин А.Б. Физическая химия. Курс лекций: учебное пособие для студентов химического факультета, изучающих дисциплину "Химическая термодинамика" Ч.2. Химическая кинетика, электрохимия/А.Б.Шеин, М.А.Виноградова; -Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2010. -403 с. -Библиогр.: с. 400.

3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по хим. спец./А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко; под ред. А.Г.Стромберга. -М.: Высш. шк., 2006. -527. -Библиогр.: с. 511-515.

4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.

5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984.

Дополнительная

1. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа. 1991.

2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002.

3. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982.

4. Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.

5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983.

6. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000.

7. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия. 1985.

8. Физическая химия: В 2 кн. Кн.1,2: Учеб. пособие/Под ред. К.С.Краснова. М.: Высш. шк., 2001.

9. Основы физической химии/ Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов/В.В.Еремин и др. М.: Изд. «Экзамен», 2005.

Составитель программы: зав. кафедрой физической химии, доктор химических наук, профессор Шеин А.Б.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.